

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 02/101144 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D21H 17/72**, (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
23/04, 23/76 // 21:20, 17:55

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/05900**

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2002 (29.05.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 27 829.2 11. Juni 2001 (11.06.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRÜGER, Ellen** [DE/DE]; Autharistrasse 12, 67166 Otterstadt (DE). **WENDKER, Martin** [DE/DE]; Burkhardstrasse 9, 67549 Worms (DE). **FRENZEL, Stefan** [DE/DE]; T 6.31/32, 68161 Mannheim (DE). **BÖTTCHER, Claus** [DE/DE]; Im Reichert 6, 67245 Lambsheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/101144 A1

(54) Title: **WET-STRENGTH FINISHING AGENTS FOR PAPER**

(54) Bezeichnung: **NASSFESTAUSRÜSTUNGSMITTEL FÜR PAPIER**

(57) Abstract: The invention relates to wet-strength finishing agents for paper, containing a) between 1 and 99.9 wt. % of a water-soluble polamidoamine which is cross-linked with an epihalohydrin, and b) between 0.1 and 20 wt. % of at least one other cationic polymer. The invention also relates to a method for producing paper having increased wet-strength, and to the use of said wet-strength finishing agents as additives to the paper stock during the production of paper.

(57) Zusammenfassung: Naßfestausrüstungsmittel für Papier, die Mischungen aus a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines wasserlöslichen, mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen Polymers enthalten, Verfahren zur Herstellung von Papier mit verbesserter Naßfestigkeit und Verwendung der Naßfestausrüstungsmittel als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von Papier.

Naßfestausrüstungsmittel für Papier

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Naßfestausrüstungsmittel für Papier und ein Verfahren zur Herstellung von naßfest ausgerüstetem Papier.

Aus der US-A-2,926,154 sind wasserlösliche Reaktionsprodukte aus einem Epihalohydrin und Polyamidoaminen bekannt. Die Reaktionsprodukte werden bei der Papierherstellung zum Papierstoff als Naßverfestigungsmittel zugesetzt.

Aus der WO-A-98/32798 ist eine Polymerkombination bekannt, die durch Vernetzen einer Polymermischung aus einem Polyamidoamin und einem Vinylaminpolymer mit einem Epihalohydrin hergestellt wird. Solche Reaktionsprodukte werden bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugesetzt, um die Trocken- und Naßfestigkeit von Papier zu erhöhen.

Aus der US-A-4,880,497 sind Vinylamineinheiten enthaltende Copolymerisate bekannt, die durch Hydrolyse von Copolymerisaten aus N-Vinylformamid und anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Copolymerisate werden bei der Papierherstellung dem Papierstoff zur Erhöhung der Trocken- und Naßfestigkeit von Papier zugesetzt.

Die Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von Epihalohydrinen mit Aminogruppen enthaltenden Verbindungen entstehen, haben den Nachteil, daß sie größere Mengen an chlorhaltigen Nebenprodukten aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem bekannten Stand der Technik verbesserte Naßfestausrüstungsmittel für Papier zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Naßfestausrüstungsmittel für Papier, die Mischungen aus

- (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines wasserlöslichen, mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen Polymers

enthalten.

2

Die Naßfestausrüstungsmittel enthalten beispielsweise als Komponente (b) mindestens ein kationisches Polymer aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate,
- unvernetzten Polyethylenimine
- 5 - vernetzten Polyethylenimine
- Polydiallyldimethylammoniumhalogenide
- wasserlöslichen unvernetzten Polyamidoamine
- kationischen Polyacrylamide und/oder
- Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate.

10

Besonders bevorzugt sind solche Naßfestausrüstungsmittel, die

- (a) ein wasserlösliches, mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin und
- 15 (b) ein zu 1 bis 100 Mol-% hydrolysiertes Polyvinylformamid, ein Polyethylenimin und/oder ein Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensat

enthalten.

20

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart eines Naßfestausrüstungsmittels, wobei man als Naßfestausrüstungsmittel Mischungen aus

25

- (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines wasserlöslichen, mit einem Epihalohydrin vernetzten Polyamidoamins und
- (b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen Polymers

30

einsetzt. Bei diesem Verfahren zur Herstellung von Papier dosiert man zum Papierstoff zunächst (a) ein wasserlösliches, mit Epihalohydrin vernetztes Polyamidoamin und anschließend (b) mindestens ein anderes kationisches Polymer. Ebenso ist es möglich,

- 35 die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten (a) und (b) zum Papierstoff umzukehren oder die Komponenten (a) und (b) gleichzeitig zu dosieren, wobei die Komponenten (a) : (b) jeweils im Gewichtsverhältnis 1 bis 99,9 zu 0,1 bis 20 eingesetzt werden.

- 40 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der oben beschriebenen Naßfestausrüstungsmittel bei der Herstellung von Papier als Zusatz zum Papierstoff vor der Blattbildung in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf trockenen Faserstoff.

- 45 Als Komponente (a) der erfindungsgemäßen Naßfestausrüstungsmittel für Papier kommen wasserlösliche, mit einem Epihalohydrin vernetzte Polyamidoamine in Betracht. Polyamidoamine werden

3

beispielsweise durch Kondensation von Dicarbonsäuren mit Polyalkylenpolyaminen hergestellt, vgl. US-A-2,926,154 und WO-A-98/32798. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins.

5

Bei der Herstellung der Polyamidoamine werden vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 10 C-Atomen eingesetzt, z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure und Laurinsäure. Bevorzugt verwendete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure und Glutarsäure.

Beispiele für Polyalkylenpolyamine sind Diethylentriamin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Methyl-bis-(3-amino-propyl)amin, Diaminopropylethyldiamin, Bis-Aminopropylethylen-

15 diamin und Aminopropylethyldiamin.

Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen erfolgt bei höheren Temperaturen, z. B. bei 110 bis 220°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch

20 abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen vorgenommen werden. Die Umsetzung mit Epichlorhydrinen, vorzugsweise Epichlorhydrin, erfolgt in wässriger Lösung bei Temperaturen von z.B. 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 80°C. Die Re-

25 aktion der Polyamidoamine mit Epichlorhydrinen wird nur so weit geführt, daß die entstehenden Reaktionsprodukte in Wasser gelöst bleiben. Sobald die Viskosität der Reaktionslösung den gewünschten Wert erreicht hat, wird die weitere Umsetzung durch Zugabe einer Säure, z.B. Essigsäure oder Ameisensäure, gestoppt. Man er-

30 hält wässrige Lösungen eines mit Epichlorhydrin vernetzten Polyamidoamins mit einer Viskosität von beispielsweise 50 bis 2000 mPas, vorzugsweise 60 bis 400 mPas (bestimmt in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, Spindel 2, 20 Umdrehungen pro Minute, Konzentration der wässrigen Polymerlösung 12,5 Gew.-%).

35

Die kationischen Polymeren können sich z.B. von synthetischen und natürlichen kationischen Polymeren ableiten. Geeignete natürliche Polymere sind beispielsweise kationische Polysaccharide, kationische Stärke, kationische Amylose und Derivate davon,

40 kationisches Amylopektin und deren Derivate sowie kationische Guar-Derivate.

Zu den synthetischen kationischen Polymeren gehören beispielsweise Polyethylenimine. Sie werden z. B. durch Polymerisation von

45 Ethylenimin in wässriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewissäuren hergestellt. Polyethylenimine sind im Handel erhältlich, sie haben beispielsweise

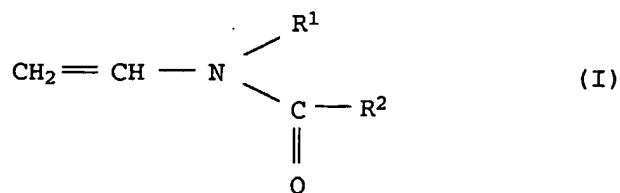
4

Molmassen von 200 bis 2 000 000, vorzugsweise von 200 bis 1 000 000. Besonders bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 800 000 eingesetzt.

5

Eine weitere Klasse von synthetischen kationischen Verbindungen sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel

10



15

aus, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und C_1 - bis C_6 -Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ in Formel I) N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus.

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylester-säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat. Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat,

5

Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, 5 der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, 10 Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere für die Monomeren der Formel I sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch 15 ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylamino- 20 ethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere für die Monomeren der Formel I geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N- 30 Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternierter Form eingesetzt, wobei die Quaternierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid 35 vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchloride.

Außerdem kommen als Comonomere für N-Vinylcarbinsäureamide Sulfo-
gruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, 40 Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise 45

- 99 bis 1 mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und

6

- 1 bis 99 mol-% andere, damit copolymerisierbare mono-ethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form.

5

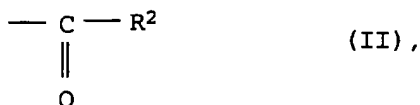
Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

10 - N-Vinylformamid mit

- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril oder N-Vinylpyrrolidon

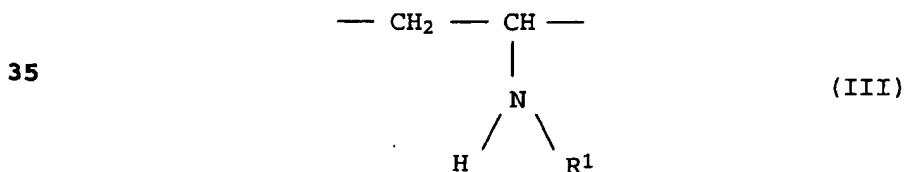
15 und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 1 bis 100 mol-% beträgt. So erhält man z:b: Polyvinylamin durch vollständige Hydrolyse (Hydrolysegrad 100 mol-%) von Homo-
20 polymerisaten des N-Vinylformamids.

Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der
25 oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung



30

wobei R^2 die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel



40 enthalten, in der R^1 die in Formel I angegebene Bedeutung hat.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 1 bis 100, vorteilhaft 5 bis 100, vorzugsweise 10 bis 100 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten
45 Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 20 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten.

Bei Copolymerisaten, die z. B. Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% Amidineinheiten enthalten, die z. B. durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z. B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht.

Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch hydrolysierte Pfropfpolymerisate von N-Vinylformamid auf Polysacchariden, Polyalkylenglykolen und Polyvinylacetat. Die auf die Polymeren aufgepfropften N-Vinylformamideinheiten werden durch Hydrolyse unter Abspaltung von Formylgruppen in die entsprechenden Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate überführt. Vinylamineinheiten enthaltende Pfropfpolymerisate werden beispielsweise in US-A-5,334,287, US-A-6,048,945 und US-A-6,060,566 beschrieben.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die kationischen Polymerisate in Form von salzfreien wäßrigen Lösungen oder in salzarmen wäßrigen Lösungen, die höchstens bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens bis zu 2 Gew.-% eines anorganischen Salzes enthalten, eingesetzt. Solche salzfreien bzw. salzarmen Lösungen sind beispielsweise durch Ultrafiltration oder durch Ausfällen der Neutralsalze mit organischen Lösemitteln wie Aceton, Methylethylketon oder Alkoholen herstellbar.

Weitere geeignete kationische Polymere sind vernetzte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Vernetzern wie Ethylendichlorid, Epichlorhydrin oder Bis(chlorhydrin)ethern von Polyalkylenoxiden mit 2 - 100 Ethylenoxideinheiten erhältlich sind.

Als kationische Polymere kommen außerdem wasserlösliche, mit Ethylenimin gepropfte, vernetzte Polyamidoamine in Betracht. Kondensationsprodukte dieser Art sind beispielsweise nach der Lehre der DE-B-2 434 816 dadurch erhältlich, daß man Polyamidoamine mit Ethylenimin propft und die so erhältlichen mit Ethylenimin gepropften Polyamidoamine vernetzt. Als Vernetzer kommen vorzugsweise α,ω -Bis(chlorhydrin)ether von Polyalkylenoxiden mit 2 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten in Betracht. Die Polyalkylenoxide leiten sich vorzugsweise von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid

8

- ab. Sie können aus Blockcopolymerisaten von Ethylenoxid und Propylenoxid gebildet werden. Produkte dieser Art sind im Handel erhältlich. Außerdem eignen sich als kationische Polymere Dicyandiamid-Formaldehyd-Harze, Kondensationsprodukte aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, Kondensationsprodukte aus Dimethylamin und Dichloralkanen wie Dichlorethan oder Dichlorpropan sowie Kondensationsprodukte aus Dichlorethan und Ammoniak. Reaktionsprodukte dieser Art sind beispielsweise aus der EP-A-0 411 400 und der DE-A-2 162 567 bekannt.
- 10 Eine weitere Gruppe von kationischen synthetischen Polymeren sind kationische Polyacrylamide, die beispielsweise durch Polymerisieren von Acrylamid oder Methacrylamid mit kationischen Monomeren wie Estern aus Acrylsäure oder Methacrylsäure und Aminoalkoholen, z. B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylat erhältlich sind. Die genannten basischen Acrylate können in Form der freien Basen, in Form der Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder in quaternierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Dimethylaminoethylacrylat in Form des Methochlorids. Weitere geeignete basische Comonomere für Acrylamid und Methacrylamid sind beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze und Diallyldimethylammoniumhalogenide. Die obengenannten basischen Comonomeren können jedoch auch zu Homopolymerisaten verarbeitet und als kationische synthetische Polymere bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.
- 30 Bevorzugt verwendete kationische Polymere sind
- Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate,
 - Polyethylenimine,
 - Polydiallyldimethylammoniumhalogenide,
 - 35 - kationische Polyacrylamide
 - Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate.

- Die Molmasse M_w der kationischen Polymeren beträgt mindestens 15.000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50.000 bis 10 Millionen. Die Molmasse M_w der kationischen Polymeren wird durch Lichtstreuung bestimmt. Die kationischen Polymeren haben z.B. eine Ladungsdichte von mindestens 1,5, vorzugsweise 4 bis 15 meq/g (gemessen bei pH 7).
- 45 Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z. B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Ein-

jahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier allein oder in Mischung mit anderen Fasern verwendet. Zu Altpapier gehört auch sogenannter gestrichener Ausschuß, der aufgrund des Gehalts an Bindemittel für Streich- und Druckfarben Anlaß für den White Pitch gibt. Anlaß zur Bildung von sogenannten Stickies geben die aus Haftetiketten und Briefumschlägen stammenden Kleber sowie Klebstoffe aus der Rückenleimung von Büchern sowie sogenannte Hotmelts. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Naßfestausrüstungsmittel aus den Komponenten (a) und (b) enthalten beispielsweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% eines kationischen natürlichen und/oder synthetischen Polymeren. Die Naßfestmittel werden bei der Herstellung von Papier zum Papierstoff in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Faserstoff, dosiert. Die Komponenten (a) und (b) können jedoch auch getrennt voneinander in dem oben beschriebenen Verhältnis bei der Papierherstellung zum Papierstoff gegeben werden. So ist es beispielsweise möglich, dem Papierstoff zuerst die Komponente (a) zuzusetzen und dann die Komponente (b) beispielsweise kurz vor dem Stoffauflauf zu dosieren. Die Reihenfolge der Komponenten kann jedoch auch umgekehrt werden, ebenso können beide Komponenten gleichzeitig durch eine Zweistoffdüse oder durch zwei getrennt voneinander angeordnete Dosierstellen in den Papierstoff gegeben werden.

Während die Naßfestigkeit von Papier durch Erhöhung der zum Papierstoff dosierten Menge eines üblichen Naßfestausrüstungsmittels, z.B. ein mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin gemäß Komponente (a), nicht über einen bestimmten Wert gesteigert werden kann, erhält man mit dem erfindungsgemäßen Naßfestausrüstungsmittel eine weitergehende Erhöhung der Naßfestigkeit des Papiers.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.

Die Naßreißlänge wurde nach DIN ISO 3781 nach einer Wasserlagerung von 15 Minuten bestimmt.

10

Beispiele

Als Stoffmodell diente ein Faserstoff mit einer Stoffdicke von 3,3 g/l aus 100 % gebleichtem Kiefernulfat vom Mahlgrad 32°SR und einem pH-Wert von 7,1. Zu Proben dieses Faserstoffs dosierte man jeweils die in der Tabelle angegebenen Naßfestmittel und entwässerte die jeweils erhaltene Mischung auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner. Das Flächengewicht der Papierblätter betrug jeweils 55 g/m². Die Papierblätter wurden 5 Minuten bei einer

10 Temperatur von 110°C gelagert. Danach bestimmte man die Naßreißeigenschaft der Blätter nach der oben angegebenen Methode. Die Einsatzstoffe und die damit erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

15 Naßfestmittel 1: handelsübliches wasserlösliches, mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin (Luresin ® KNU), Polymerkonzentration 13,5 Gew.-%

20 Naßfestmittel 2: handelsübliches wasserlösliches, mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin (Kymene ® G 3), Polymerkonzentration 16 Gew.-%

PVAm: wäßrige Lösung eines Polyvinylamins mit einer Molmasse Mw von 400 000 g/mol, Polymerkonzentration 11,8 Gew.-%

25

Naßreißeigenschaft [m] bei Einsatz von Naßfestmittel 1, 2 oder PVAm

	Zugabe zum Papierstoff	Naßfestmittel 1	Naßfestmittel 2	PVAm
30 Vergleich 1	2 % HW ¹⁾	912 m	872 m	480 m
Vergleich 2	5 % HW	1550 m	1492 m	1328 m
Vergleich 3	10 % HW	2165 m	1935 m	1459 m
35 Beispiel 1	5 % HW + 2 % PVAm	2161 m	2094 m	-
Beispiel 2	5 % HW + 2 % PVAm	2030 m	1972 m	-

1) HW = Handelsware

40

45

Patentansprüche

1. Naßfestausrüstungsmittel für Papier, dadurch gekennzeichnet,
5 daß sie Mischungen aus
- (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines mit einem Epihalohydrin vernetz-
ten Polyamidoamins und
(b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen
10 Polymers
- enthalten.
2. Naßfestausrüstungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
15 zeichnet, daß sie als
- Komponente (b) mindestens ein kationisches Polymer aus der
Gruppe der
- 20 - Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate,
- unvernetzten Polyethylenimine
- vernetzten Polyethylenimine
- Polydiallyldimethylammoniumhalogenide
- wasserlöslichen unvernetzten Polyamidoamine
- kationischen Polyacrylamide und/oder
25 - Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate
- enthalten.
3. Naßfestausrüstungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
30 kennzeichnet, daß sie als
- (a) ein mit Epichlorhydrin vernetztes Polyamidoamin und
(b) ein zu 1 bis 100 Mol-% hydrolysiertes Polyvinylformamid,
ein Polyethylenimin und/oder ein Dicyandiamid-Formalde-
35 hyd-Kondensat
- enthalten.
4. Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines
40 Papierstoffs in Gegenwart eines Naßfestausrüstungsmittels,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Naßfestausrüstungsmittel
Mischungen aus
- (a) 1 bis 99,9 Gew.-% eines mit einem Epihalohydrin vernetz-
45 ten Polyamidoamins und

12

(b) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen kationischen
Polymers

einsetzt.

5

5. Verfahren zur Herstellung von Papier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Papierstoff zunächst (a) ein mit Epihalohydrin vernetztes Polyamidoamin und anschließend (b) mindestens ein anderes kationisches Polymer dosiert, die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten zum Papierstoff umkehrt oder die Komponenten (a) und (b) gleichzeitig dosiert, wobei die Komponenten (a) : (b) jeweils im Gewichtsverhältnis 1 bis 99,9 zu 0,1 bis 20 eingesetzt werden.

10

- 15 6. Verwendung der Naßfestausrüstungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3 bei der Herstellung von Papier als Zusatz zum Papierstoff vor der Blattbildung in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf trockenen Faserstoff.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 02/05900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/72 D21H23/04 D21H23/76 //D21H21:20,17:55

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 36127 A (CYTEC TECH CORP) 20 August 1998 (1998-08-20) claims 11-21 ---	1,2,4-6
X	US 5 783 041 A (UNDERWOOD RICHARD T) 21 July 1998 (1998-07-21) the whole document ---	1,2,4-6
A	---	3
X	US 5 674 362 A (UNDERWOOD RICHARD T ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) the whole document ---	1,2,4-6
X	EP 0 548 960 A (HERCULES INC) 30 June 1993 (1993-06-30) page 5, line 2 - line 31; claims 19,20 ---	1,2,4-6
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2002

Date of mailing of the international search report

19/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/05900

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 26 110 A (BAYER AG) 10 February 1994 (1994-02-10) page 14, line 38 - line 55; claim 10 ---	1,4-6
X	US 5 466 337 A (DARLINGTON WILLIAM B ET AL) 14 November 1995 (1995-11-14) the whole document ---	1-6
X	US 5 695 609 A (DUVNAES TORE ANDERS ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) the whole document ---	4,5
A	US 4 880 497 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14) cited in the application the whole document ---	3
A	US 2 926 154 A (KEIM GERALD I) 23 February 1960 (1960-02-23) cited in the application ---	
A	WO 98 32798 A (HERCULES INC) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05900

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9836127	A	20-08-1998	AU 6262898 A EP 0960237 A1 WO 9836127 A1	08-09-1998 01-12-1999 20-08-1998
US 5783041	A	21-07-1998	AU 2667297 A WO 9739189 A1	07-11-1997 23-10-1997
US 5674362	A	07-10-1997	AU 2269097 A WO 9730221 A1 ZA 9701229 A	02-09-1997 21-08-1997 25-08-1997
EP 0548960	A	30-06-1993	US 5338407 A US 5318669 A AT 163699 T AU 659902 B2 AU 3107293 A BR 9205156 A CA 2086030 A1 DE 69224604 D1 DE 69224604 T2 EP 0548960 A1 JP 3163188 B2 JP 6010296 A MX 9207537 A1 US 5502091 A US 5633300 A	16-08-1994 07-06-1994 15-03-1998 01-06-1995 24-06-1993 29-06-1993 24-06-1993 09-04-1998 18-06-1998 30-06-1993 08-05-2001 18-01-1994 01-06-1993 26-03-1996 27-05-1997
DE 4226110	A	10-02-1994	DE 4226110 A1 CA 2101879 A1 DE 59305310 D1 EP 0582166 A1 ES 2098602 T3 JP 3287660 B2 JP 6173196 A US 5503714 A US 5739249 A	10-02-1994 08-02-1994 13-03-1997 09-02-1994 01-05-1997 04-06-2002 21-06-1994 02-04-1996 14-04-1998
US 5466337	A	14-11-1995	US 5427652 A AU 1742995 A WO 9521297 A1 WO 9521298 A1	27-06-1995 21-08-1995 10-08-1995 10-08-1995
US 5695609	A	09-12-1997	AT 191524 T AU 3354193 A CA 2127992 A1 DE 69328311 D1 DE 69328311 T2 EP 0700473 A1 ES 2146609 T3 FI 943425 A WO 9314263 A1 JP 3138475 B2 JP 7502791 T PT 700473 T	15-04-2000 03-08-1993 22-07-1993 11-05-2000 10-08-2000 13-03-1996 16-08-2000 19-07-1994 22-07-1993 26-02-2001 23-03-1995 31-07-2000
US 4880497	A	14-11-1989	DE 3534273 A1 AT 85060 T AU 588918 B2	02-04-1987 15-02-1993 28-09-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interf I Application No

PCT/EP 02/05900

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4880497 A		AU 6311786 A	02-04-1987
		CA 1287945 A1	20-08-1991
		DE 3687615 D1	11-03-1993
		EP 0216387 A2	01-04-1987
		FI 863755 A ,B,	27-03-1987
		JP 7070232 A	14-03-1995
		JP 6076450 B	28-09-1994
		JP 62074902 A	06-04-1987
		NO 863833 A ,B,	27-03-1987
		US 4978427 A	18-12-1990
		US 4774285 A	27-09-1988
US 2926154 A	23-02-1960	US 2926116 A	23-02-1960
		US 3049469 A	14-08-1962
		DE 1546369 A1	21-05-1970
		DE 1177824 B	
		FR 1265829 A	07-07-1961
		GB 865727 A	19-04-1961
		NL 110447 C	
		NL 231136 A	
		US 3483077 A	09-12-1969
		US 1476116 A	04-12-1923
WO 9832798 A	30-07-1998	US 5994449 A	30-11-1999
		AU 724920 B2	05-10-2000
		AU 5931298 A	18-08-1998
		EP 0912635 A1	06-05-1999
		WO 9832798 A1	30-07-1998

PCT/EP 02/05900

IPK 7 D21H17/72 D21H23/04 D21H23/76 //D21H21:20,17:55

IPK 7 D21H

EPO-Internal

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 36127 A (CYTEC TECH CORP) 20. August 1998 (1998-08-20) Ansprüche 11-21 ---	1,2,4-6
X	US 5 783 041 A (UNDERWOOD RICHARD T) 21. Juli 1998 (1998-07-21) das ganze Dokument ---	1,2,4-6
A	---	3
X	US 5 674 362 A (UNDERWOOD RICHARD T ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) das ganze Dokument ---	1,2,4-6
X	EP 0 548 960 A (HERCULES INC) 30. Juni 1993 (1993-06-30) Seite 5, Zeile 2 - Zeile 31; Ansprüche 19,20 ---	1,2,4-6
	--- -/--	


Y Siehe Anhang Patentfamilie

* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

19/08/2002

Nestby, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Intern  is Aktenzeichen
 PCT/EP 02/05900

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 26 110 A (BAYER AG) 10. Februar 1994 (1994-02-10) Seite 14, Zeile 38 - Zeile 55; Anspruch 10 ---	1,4-6
X	US 5 466 337 A (DARLINGTON WILLIAM B ET AL) 14. November 1995 (1995-11-14) das ganze Dokument ---	1-6
X	US 5 695 609 A (DUVNAES TORE ANDERS ET AL) 9. Dezember 1997 (1997-12-09) das ganze Dokument ---	4,5
A	US 4 880 497 A (HARTMANN HEINRICH ET AL) 14. November 1989 (1989-11-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	3
A	US 2 926 154 A (KEIM GERALD I) 23. Februar 1960 (1960-02-23) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	WO 98 32798 A (HERCULES INC) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern s Aktenzeichen

PCT/EP 02/05900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9836127 A	20-08-1998	AU 6262898 A EP 0960237 A1 WO 9836127 A1	08-09-1998 01-12-1999 20-08-1998
US 5783041 A	21-07-1998	AU 2667297 A WO 9739189 A1	07-11-1997 23-10-1997
US 5674362 A	07-10-1997	AU 2269097 A WO 9730221 A1 ZA 9701229 A	02-09-1997 21-08-1997 25-08-1997
EP 0548960 A	30-06-1993	US 5338407 A US 5318669 A AT 163699 T AU 659902 B2 AU 3107293 A BR 9205156 A CA 2086030 A1 DE 69224604 D1 DE 69224604 T2 EP 0548960 A1 JP 3163188 B2 JP 6010296 A MX 9207537 A1 US 5502091 A US 5633300 A	16-08-1994 07-06-1994 15-03-1998 01-06-1995 24-06-1993 29-06-1993 24-06-1993 09-04-1998 18-06-1998 30-06-1993 08-05-2001 18-01-1994 01-06-1993 26-03-1996 27-05-1997
DE 4226110 A	10-02-1994	DE 4226110 A1 CA 2101879 A1 DE 59305310 D1 EP 0582166 A1 ES 2098602 T3 JP 3287660 B2 JP 6173196 A US 5503714 A US 5739249 A	10-02-1994 08-02-1994 13-03-1997 09-02-1994 01-05-1997 04-06-2002 21-06-1994 02-04-1996 14-04-1998
US 5466337 A	14-11-1995	US 5427652 A AU 1742995 A WO 9521297 A1 WO 9521298 A1	27-06-1995 21-08-1995 10-08-1995 10-08-1995
US 5695609 A	09-12-1997	AT 191524 T AU 3354193 A CA 2127992 A1 DE 69328311 D1 DE 69328311 T2 EP 0700473 A1 ES 2146609 T3 FI 943425 A WO 9314263 A1 JP 3138475 B2 JP 7502791 T PT 700473 T	15-04-2000 03-08-1993 22-07-1993 11-05-2000 10-08-2000 13-03-1996 16-08-2000 19-07-1994 22-07-1993 26-02-2001 23-03-1995 31-07-2000
US 4880497 A	14-11-1989	DE 3534273 A1 AT 85060 T AU 588918 B2	02-04-1987 15-02-1993 28-09-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 02/05900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4880497 A		AU 6311786 A	02-04-1987
		CA 1287945 A1	20-08-1991
		DE 3687615 D1	11-03-1993
		EP 0216387 A2	01-04-1987
		FI 863755 A ,B,	27-03-1987
		JP 7070232 A	14-03-1995
		JP 6076450 B	28-09-1994
		JP 62074902 A	06-04-1987
		NO 863833 A ,B,	27-03-1987
		US 4978427 A	18-12-1990
		US 4774285 A	27-09-1988
US 2926154 A	23-02-1960	US 2926116 A	23-02-1960
		US 3049469 A	14-08-1962
		DE 1546369 A1	21-05-1970
		DE 1177824 B	
		FR 1265829 A	07-07-1961
		GB 865727 A	19-04-1961
		NL 110447 C	
		NL 231136 A	
		US 3483077 A	09-12-1969
WO 9832798 A	30-07-1998	US 1476116 A	04-12-1923
		US 5994449 A	30-11-1999
		AU 724920 B2	05-10-2000
		AU 5931298 A	18-08-1998
		EP 0912635 A1	06-05-1999
		WO 9832798 A1	30-07-1998

